

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05182662 A**

(43) Date of publication of application: 23 . 07 . 93

(51) Int. Cl

H01M 4/52

H01M 4/32

(21) Application number: **03359162**

(71) Applicant: **YUASA CORP**

(22) Date of filing: **28 . 12 . 91**

(72) Inventor: **ONISHI MASUHIRO
OSHITANI MASAHIKO**

(54) NICKEL ELECTRODE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY AND ALKALINE STORAGE BATTERY USING THIS NICKEL ELECTRODE

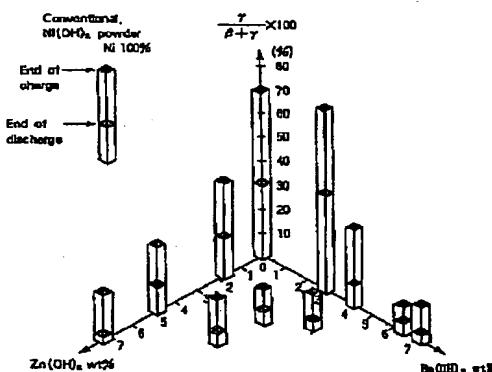
necessary to set a relation where $a \leq 0.10$.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a nickel electrode nickel storage battery which provides small electrode swelling due to production of γ -NiOOH by using nickel hydroxide powder of high density with 0.14ml/g or less internal fine hole volume as an active material.

CONSTITUTION: Nickel in a crystal of nickel hydroxide is partly replaced with an additive element, and by forming its solid solution, dislocation is formed in a crystal lattice of nickel hydroxide to increase a degree of freedom of a proton shift. The additive element solid dissolved in nickel hydroxide must not worsen a characteristic of nickel hydroxide as an active material, and Zn, Mg, Cd and Ba are provided as the additive element. Replacement with these elements in the nickel hydroxide crystal lattice displays an effect of suppressing production of γ -NiOOH, in a rational formula $(Ni_{1-a}X_a)(OH)_2$ (X: one kind or more of Zn, Mg, Cd, Ba), in the case of a relation where $0.01 \leq a \leq 0.10$, and since a characteristic of nickel hydroxide is worsened as the active material in the case of (a) exceeding 0.10, it is



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-182662

(43)公開日 平成5年(1993)7月23日

(51)Int.Cl.
H 01 M 4/52
4/32識別記号 庁内整理番号
8520-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7(全6頁)

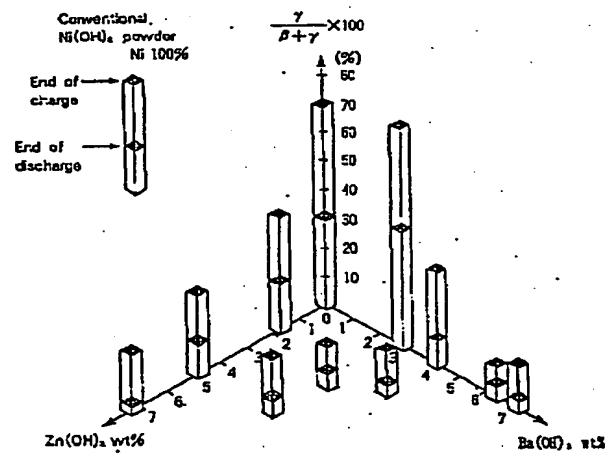
(21)出願番号 特願平3-359162
(22)出願日 平成3年(1991)12月28日(71)出願人 000006688
株式会社ユアサコーポレーション
大阪府高槻市城西町6番6号
(72)発明者 大西 益弘
大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内
(72)発明者 押谷 政彦
大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内
(74)代理人 弁理士 開口 宗昭

(54)【発明の名称】 アルカリ蓄電池用ニッケル電極とこれを用いたアルカリ蓄電池

(57)【要約】

【目的】 活物質として内部細孔容積が0.14ml/g以下の高密度水酸化ニッケル粉末を用い、 γ -NiOOH生成による電極膨潤の少ないニッケル電極、ニッケル蓄電池を提供する。

【構成】 水酸化ニッケルの結晶中のニッケルの一部を添加元素で置換し、添加元素の固溶体を形成することによって、水酸化ニッケルの結晶格子には転位が形成されプロトン移動の自由度が増大される。水酸化ニッケルに固溶される添加元素は、活物質としての水酸化ニッケルの特性を損なうものであってはならず添加元素としてはZn、Mg、Cd、Baがある。これらによる水酸化ニッケル結晶格子中における置換が γ -NiOOHの生成を抑制する効果を発揮するのは示式式(Ni_{1-a}X_a)(OH)₂ (X: Zn、Mg、Cd、Baの1種以上)において0.01≤aとなる場合で、aが0.10を越える場合には活物質としての水酸化ニッケルの特性が損なわれることからa≤0.10とする必要がある。

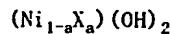


【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化ニッケル粉末を活物質粉末の主成分とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極において、前記水酸化ニッケル粉末は内部細孔容積が0.14ml/g以下であり、かつ前記水酸化ニッケル粉末は結晶格子が添加元素により一部置換された組織を有することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極。

【請求項2】 前記水酸化ニッケル粉末の結晶格子の添加元素による一部置換は、元素比数においてNiが0.9以上0.99以下とされ、添加元素は0.01以上0.10以下とされる請求項1に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極。

【請求項3】 水酸化ニッケル粉末を活物質粉末の主成分とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極において、前記水酸化ニッケル粉末の内部細孔容積が0.14ml/g以下であり、かつ前記活物質粉末が元素比数において以下に示す示性式を有することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極。



ただし、X: Zn, Mg, Cd, Baの内1種以上の元素の組み合わせ

$$a : 0.01 \leq a \leq 0.10$$

【請求項4】 前記水酸化ニッケル粉末の細孔半径が15~30オングルストームであり、かつ比表面積が15~30m²/gである請求項1乃至請求項3の何れかに記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極。

【請求項5】 前記示性式に示すXが水酸化ニッケル結晶中で固溶状態で存在する請求項3記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極。

【請求項6】 水酸化ニッケル粉末を活物質粉末の主成分とするニッケル電極を用いたアルカリ電池において、前記水酸化ニッケル粉末は内部細孔容積が0.14ml/g以下であり、かつ前記水酸化ニッケル粉末は結晶格子が添加元素により一部置換された組織を有することを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項7】 水酸化ニッケル粉末を活物質粉末の主成分とするニッケル電極を用いたアルカリ蓄電池において、前記水酸化ニッケル粉末の内部細孔容積が0.14ml/g以下であり、かつ前記活物質粉末が元素比数において $(Ni_{1-a}X_a)(OH)_2$ (ただし、X: Zn, Mg, Cd, Baの内1種以上の元素の組み合わせ、 $a : 0.01 \leq a \leq 0.10$) なる示性式を有するものとされ、さらに、前記水酸化ニッケル粉末の細孔半径が15~30オングルストームであり、かつ比表面積が15~30m²/gであることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は活物質として水酸化ニッケル粉末を用いたアルカリ蓄電池用ニッケル電極およびかかる電極を用いたアルカリ蓄電池に関するものであり、特に水酸化ニッケル粉末の一部が添加元素で置換されたアルカリ蓄電池用ニッケル電極およびかかる電極を用いたアルカリ蓄電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその問題点】 ニッケル電極の主な劣化原因の

1つとして γ -NiOOHの生成が挙げられる。この γ -NiOOHは β -NiOOHに較べ放電電位が低いことから、活物質としての利用率が低く、そのため二段放電の発生や容量の低下という問題がある。また、 γ -NiOOHは見かけ密度が低いため γ -NiOOHの生成は電極膨潤の原因となる。

【0003】 特にペースト式ニッケル電極にあっては、近時、内部細孔容積が0.1ml/g以下の高密度水酸化ニッケル粉末が用いられるようになり、かかる高密度水酸化ニッケル粉末では γ -NiOOHの生成によって高密度性が崩壊し、著しい体積膨張が生じるという問題がある。かかる問題を解消するために本出願人は特開平1-特開平2-特開平2-において、内部細孔容積が0.05ml/g以下の高密度水酸化ニッケル粉末を用いたニッケル蓄電池について γ -NiOOHの発生を防止する発明を提案した。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、以上の本出願人の出願に係る発明にあっては、0.05ml/g以下の高密度水酸化ニッケル粉末を用いたニッケル蓄電池に対象が限定されたという点で改善する余地があり、加えて水酸化ニッケルの一部を置換するために用いられる元素についても一部に限定されてその実用性につき改善する余地があった。

【0005】 従って本発明は以上の従来技術の問題点に鑑みてなされたものであって、活物質として内部細孔容積が0.14ml/g以下の高密度水酸化ニッケル粉末を用い、 γ -NiOOH生成による電極膨潤の少ないニッケル電極、およびニッケル蓄電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 内部細孔容積が0.14ml/g以下の高密度水酸化ニッケル粉末は中和粉末に較べ比表面積が小さく、電流密度が大きい。しかしその反面、結晶が緻密であるため結晶内のプロトン移動の自由度が減少し、その結果として γ -NiOOHが生じ易くなっている。

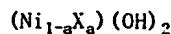
【0007】 したがって水酸化ニッケル粒子を高密度にしてニッケル電極を用いた蓄電池を大容量化するためには、水酸化ニッケル粒子の比表面積および空孔容積を小さくする必要があるが、それと共に γ -NiOOHの生成を抑制して電極の膨潤を防止するためには結晶内のプロトン移動の自由度を増加させる必要がある。

【0008】 水酸化ニッケル結晶内のプロトン移動の自由度を増加させるには、結晶内部にプロトン移動のための経路を形成すればよく、そのような経路を形成する方法としては水酸化ニッケルの結晶格子に格子欠陥を形成し、結晶格子中に転位を形成することが有効となる。本発明者らはかかる知見に基づき本発明をなすに至った。

【0009】 すなわち本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル電極及びアルカリ蓄電池は水酸化ニッケル粉末を活物質粉末の主成分とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極において、前記水酸化ニッケル粉末は内部細孔容積が0.14ml/g以下であり、かつ前記水酸化ニッケル粉末は結晶格子が添加元素により一部置換された組織を有することを特徴とする。

【0010】前記水酸化ニッケル粉末の結晶格子の添加元素による一部置換は、元素比数においてNiが0.9以上0.99以下とされ、添加元素は0.01以上0.10以下とされるのが好ましい。Niが0.9未満で添加元素が0.10を越える場合は、活物質としての水酸化ニッケルの特性が害され、一方Niが0.99を超える、添加元素が0.01未満である場合には、結晶格子の添加元素による一部置換による電極膨潤効果が不十分となるからである。

【0011】また本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル電極およびアルカリ蓄電池は、水酸化ニッケル粉末を活物質粉末の主成分とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極において、水酸化ニッケル粉末の内部細孔容積が0.14ml/g以下であり、かつ活物質粉末が元素比数において以下に示す示性式を有することを特徴とする。



ただし、X:Zn、Mg、Cd、Baの内1種以上の元素の組み合わせ

$$a: 0.01 \leq a \leq 0.10$$

【0012】前記、水酸化ニッケル粉末の内部細孔容積は0.10ml/g以下とするのが好ましい。蓄電池容量をさらに大きくすることができるからである。

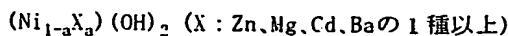
【0013】前記水酸化ニッケル粉末の細孔半径は15~30 angstromとするのが良い。細孔半径をこの範囲とすることによって水酸化ニッケル粉末の高密度化が図られるのみならずその大きさのばらつきを無くし、電極特性の均質化が図られるからである。

【0014】また水酸化ニッケル粉末の比表面積は15~30m²/gとするのが良い。このようにすることによって、高密度化が図られると共にプロトン移動の自由度を確保できるからである。

【0015】前記示性式に示すXは水酸化ニッケル結晶中で固溶状態で存在する様にするのがよい。それにより水酸化ニッケルの結晶格子に歪ができ、結晶内のプロトンの移動の自由度が大きくなり、電極の膨潤を防止することができる。

【0016】以下本発明についてさらに詳細に説明する。水酸化ニッケルの結晶中のニッケルの一部を添加元素で置換し、添加元素の固溶体を形成することによって、水酸化ニッケルの結晶格子には転位が形成される。かかる転位が、プロトン移動の経路となりプロトン移動の自由度が増大される。

【0017】ここで、水酸化ニッケルに固溶される添加元素は、活物質としての水酸化ニッケルの特性を損なうものであってはならないということが条件となる。この条件を満たす添加元素としてはZn、Mg、Cd、Baがある。またこれらによる水酸化ニッケル結晶格子中における置換がγ-NiOOHの生成を抑制する効果を発揮するのは以下の示性式において0.01≤aとなる場合である。



【0018】一方、aが0.10を越える場合には活物質としての水酸化ニッケルの特性が損なわれることからa≤0.10とする必要がある。

【0019】しかし、γ-NiOOHの生成を抑制する効果と活物質としての水酸化ニッケルの特性を最も大きくするために0.02≤a≤0.08とするのが望ましく、最も望ましくは0.04≤a≤0.06とするのが良い。

【0020】

【実施例】以下に本発明の実施例につき説明する。

【0021】実施例1

水酸化ニッケルの結晶の一部を置換する元素としてパリウム(Ba)を選択し、本発明を実施した。

【0022】(1) 水酸化ニッケル結晶のBaによる固溶体化

①温度40~60°Cで硫酸ニッケル水溶液との硫酸パリウム(BaSO₄)水溶液を混合した。

②次に以上により得られた混合溶液に水酸化カリウム水溶液を滴下・攪拌しつつ、pHを常時11~14の範囲にコントロールしながら、パリウムの固溶体化した水酸化ニッケルを析出させた。ここでこのようにpHを常時11~14の範囲にコントロールするのは、高濃度アルカリ溶液を用いてpHが14を越える場合には、水酸化ニッケルが無秩序に析出し、得られる水酸化ニッケル粉末の空孔容積が増大するからである。同様の観点から、溶液の温度も40~60°Cに設定される。以上により得られた水酸化ニッケル粒子の内部細孔容積は0.86ml/gであった。

【0023】(2) ニッケル電極の作製

①水酸化ニッケル粉末90wt%に一酸化コバルト粉末10wt%を混合した。

②次に以上の混合粉末に1wt%カルボキシメチルセルロース水溶液を加えて、流動性のあるベースト液を作製した。

③以上により得られたベースト液を多孔度95%の耐アルカリ繊維基板に所定量充填し、その後、乾燥・プレス成型することによって、ニッケル電極を作製した。

【0024】(3) アルカリ蓄電池の作製

①以上の(1)及び(2)のプロセスにより得られたニッケル電極を正極とし、

②対極にカドミウム電極を用いてこれを組み合わせてケーシング内に配置し、

③さらにそのケーシング内に比重1.26の水酸化カリウム水溶液を充分に注液して、流動する電解液を有するアルカリ蓄電池を得た。なお、以上においてニッケル電極は化成することなく蓄電池に組み込まれ、電解液を注入後1日以上放置される。それによりニッケル電極中のコバルト化合物は電解液中に完全に溶解した後再析出し、かかるコバルト化合物により集電体と活物質との間の導電性が保持される。したがって、ニッケル電極にはニッケル粉末やグラファイト粉末等の導電性付加剤が含有される必要はない。

【0025】以上により得られたアルカリ蓄電池につきγ-NiOOHの生成量と添加元素の添加量との相関関係の測定を行った。測定は以下の①~④の手順で行った。

①前述の本実施例(1)~(3)のプロセスにより、Baの添加量を種々に設定してニッケル電極を作製し、

②そのニッケル電極を用いてアルカリ蓄電池を作製した。それに

より得られた蓄電池を24時間放置し、

③一酸化コバルトを溶解再析出させた後、

④温度20°Cにおいて1.0CAの高電流密度で充電し、充電末期の極板における γ -NiOOH生成量をX線回折によって測定した。

【0026】図1に γ -NiOOHの生成量と水酸化ニッケルに固溶したBa添加量すなわち $(Ni_{1-a}Ba_a)(OH)_2$ におけるa値との関係を示す。図に示すように水酸化ニッケル粒子の結晶中へのBaの添加が増加するほど、 γ -NiOOHの生成量が多くなり、添加による効果が大きくなることがわかる。ただし、図に示されるようにa=0.01程度の小量の添加でも γ -NiOOHの生成を抑制する効果は発揮される。

【0027】実施例2

他は実施例1と全く同様にして、水酸化ニッケルに固溶させる添加金属としてZn, Cd, Mg, Baを用いこれらを単独に若しくは組み合わせて添加比率を種々に設定し、アカリ蓄電池を得た。これらの蓄電池を電解液注入後24時間放置し、温度20°Cにおいて1.0CAの高電流密度で充電し、充電末期の極板における γ -NiOOH生成量をX線回折によって測定した。さらにその時点における電極の一定方向の厚みをマイクロメータによって測定し、電極の最初の厚みとの差を電極膨張の評価パラメータとした。 γ -NiOOHの生成量と電極膨張との関係を図2に示す。なお、図2には各添加元素の添加量を併せて示す。

【0028】図に示されるように、添加元素の添加量と γ -NiOOHの生成と電極膨張とには相関関係があり、10%までの固溶体添加により電極膨張の抑制効果が認められる。

ただし、固溶元素を過剰に添加する場合には、具体的には示性式 $(Ni_{1-a}Ba_a)(OH)_2$ におけるa値がa ≥ 0.10 となる場合には、活物質である水酸化ニッケルのエネルギー密度が低下するのみならず、水酸化ニッケル結晶の固溶限界を越え、結晶に遊離層が生成されるという弊害がある。

【0029】なお、本発明の実施例は以上に限られるものではなく、例えば集電体と活物質との間の導電性を保持するためには添加される添加剤は一酸化コバルトには限られず、 α -Co(OH)₂、 β -Co(OH)₂、酢酸コバルトあるいは金属コバルト粉末等アカリ電解液に溶解してCo(II)錯イオンを生成するものであれば良い。ただし、以上の中で α -Co(OH)₂、 β -Co(OH)₂は一酸化コバルトと同様な効果を生じるが、金属コバルト粉末により得られる効果は二価コバルト化合物粉末の場合に比べ小さくなる傾向が認められる。

【0030】

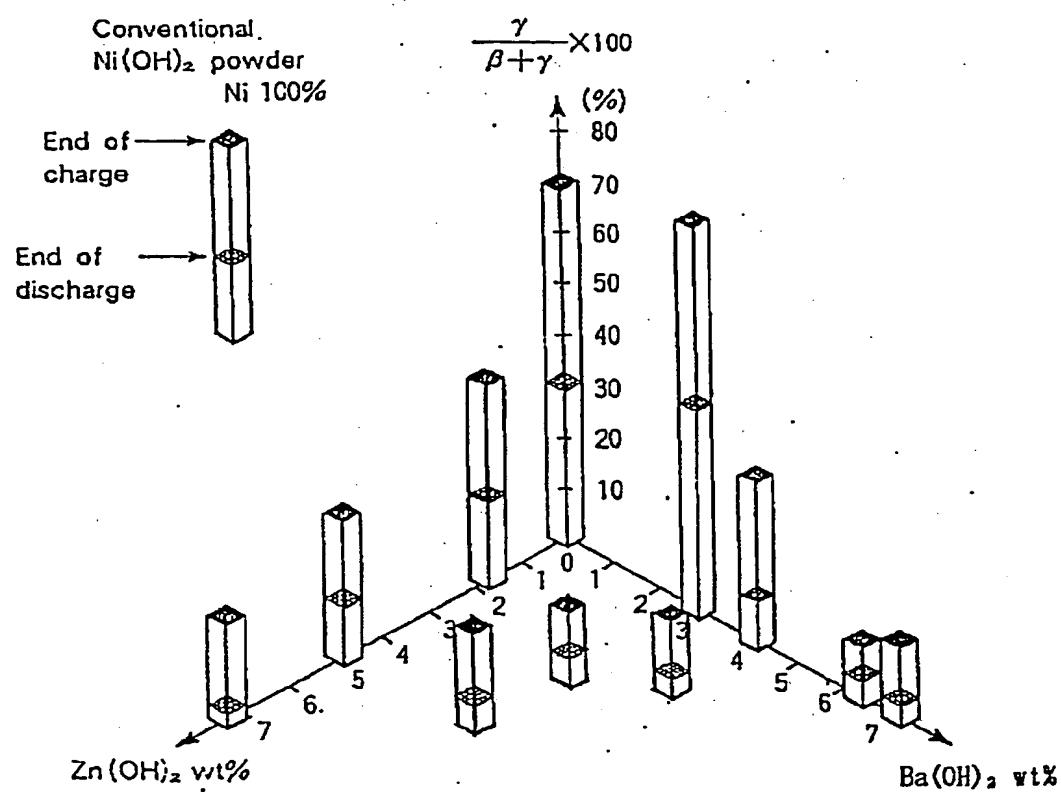
【発明の効果】以上のように本発明によれば、内部細孔容積が0.14ml/g以下の水酸化ニッケルを主成分とする活物質粉末が元素比数において $(Ni_{1-a}X_a)(OH)_2$ （ただし、X:Zn, Mg, Cd, Baの内1種以上の元素の組み合わせ、a:0.01 $\leq a \leq 0.10$ ）なる示性式を有するものとしたので、高容量で γ -NiOOH生成による電極膨潤の少ないニッケル電極、およびニッケル蓄電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

図1 γ -NiOOHの生成量と固溶元素の添加量との関係を示す。

図2 固溶元素の添加量及び γ -NiOOHの生成量と電極膨潤との関係を示す。

【図1】



【図2】

